

導電ネット-ナノ粒子複合体の形成

内藤理恵*¹ 関根正裕*² 鈴木昌資*³

Formation Material with Conductive Fiber and Nano-particle

NAITO Rie*¹, SEKINE Masahiro*², SUZUKI Masashi*³

抄録

次世代電池や排気ガス浄化フィルターに用いる電気化学リアクタ材料として利用するため、導電性カーボン繊維に金属ナノ粒子を凝集させた新規材料の開発を試みた。本材料では、セルロースゲル中に分散させた導電性カーボン繊維の交点を、金属ナノ粒子で包埋することで結着させて高導電性を付与し、さらにカーボン繊維の周囲に金属ナノ粒子を析出させて比表面積の増大を目指した。Cuナノ粒子とカーボンフェルトの組み合わせにより、電極材料として用いられる活性炭の1/5の比表面積と1/250の電気抵抗率を得た。

キーワード：ナノ粒子，カーボン繊維，セルロース，ゲル，複合材料，無電解めっき

1 はじめに

燃料電池や二次電池の電極、排気ガスや汚水の浄化フィルターには、表面に多量の触媒を担持でき、内部の電子移動が容易な電気化学リアクタ材料が求められる。従来の金属平板電極では、表面積が足りず、また活性炭やCNTなどの炭素系素材には炭素の連続構造に欠損があるため、導電性、集電性が不十分であった^{1), 2)}。そこで、導電性カーボン繊維の交点を金属ナノ粒子凝集体により結着した導電骨格と、金属ナノ粒子の持つ大表面積を利用した、新機能性複合材料の開発を試みた。

2 実験方法

2.1 金属ナノ粒子凝集体の生成

金属ナノ粒子凝集体は、ナノセルロースゲル（樹木やパルプなどを構成するセルロース分子

の最初単位であるセルロースマイクロフィブリルを水中でネットワーク化させたもの）中で金属イオンを還元し析出させることにより生成した。以下に具体的な実験方法を示した。

2.1.1 ナノセルロースゲル調製

水酸化リチウム8.05g、尿素15g、純水78.95gの配合にて水酸化リチウム-尿素水溶液を調製した。この溶液10g に対し0.2g のセルロース繊維（ベンコットン：旭化成）を加え、-10℃で30分静置して分散させセルローススラリーとした。これをガラス板上で2mm の厚さに伸ばし、大量のエタノールに20分浸した後、水道水でエタノールを洗いナノセルロースゲルを得た(図1)³⁾。

2.1.2 Cu ナノ粒子の生成

表1の組成による硫酸Pd水溶液5mlに、幅1cm、長さ5.5cmの短冊状にカットしたナノセルロースゲルを入れ、30分間静置した。このナノセルロースゲルを純水5mL中で10分間2回静置して洗浄し、つづいて表1のCuめっき液150mLに入れて、液温30℃、2時間振盪してCuの還元析出を行った⁴⁾。また硫酸Pd水溶液中の

*¹ 技術支援室 機械技術担当

*² 技術支援室

*³ 技術支援室 化学技術担当

PdSO₄ 濃度を適宜変え、粒子生成への影響を検討した。

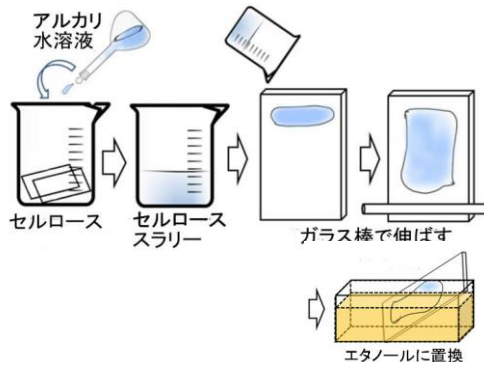


図1 ナノセルロースゲル作成法³⁾

表 1 Cuナノ粒子の生成に用いた試薬

液名	使用薬品名	重量%
硫酸Pd水溶液	PdSO ₄	0.08
	H ₂ SO ₄	22.00
	純水	77.92
Cuめっき液 ⁴⁾	CuSO ₄ ・5H ₂ O	1.30
	HCHO	4.50
	NaOH	1.00
	EDTA・2Na	1.80
	純水	91.40

2.2 複合体の作製

導電カーボン繊維として、トレカ・ミルドファイバー300（東レ）とカーボンフェルト（日本カーボン）を用いた。カーボンフェルトは、凝集を防ぐため、5%次亜塩素酸ナトリウムに24時間浸し、純水で洗浄し乾燥させ、回転刃式ミキサーで粉砕しメッシュ 200μm の篩を通したものをを用いた。前節のナノセルロースゲル作成において水酸化リチウム-尿素水溶液 10g にカーボン繊維 0.5g をあらかじめ分散させて用いることにより、カーボン繊維を均一に分散させたナノセルロースゲルを作製した。このナノセルロースゲルを幅 1cm、長さ 5.5cm の短冊状に切出し、Cu 粒子を析出させた。

2.3 物性評価

試料外観はデジタルカメラで撮影し、破断面は SEM (SU3500 日立ハイテクノロジーズ) を用いて観察した。電気抵抗率は乾燥した試料 1×1.5cm に対し、低抵抗抵抗率計（ロレスタ

GX、三菱化学リアナテック製）を用いて中心部を四端子法により測定した。比表面積は乾燥した試料の約 20mg を、比表面積計（NOVA3000、ユアサイオニクス製）を用いて BET 法⁵⁾にて測定した。

3 結果及び考察

3.1 金属ナノ粒子凝集体の製造

Cu の析出したナノセルロースゲルの外観を図 2 に示した。硫酸 Pd の原液および 12.5 倍希釈液を用いた場合、ナノセルロースゲルの全面に Cu が析出したが、125 倍希釈では Cu は析出しなかった。また Cu の析出したナノセルロースゲルの破断面の SEM 画像を図 3(a)に示した。表層には多数の Cu ナノ粒子が観察されたが、中心部に粒子は見られなかった。この原因としてナノセルロースゲルの表層で Cu ナノ粒子が急激に析出し、中心部まで Cu イオンが供給されず、中心部で粒子の析出が抑制されたと考えられた。そこで表 1 の Cu めっき液に Cu 還元反応に抑制効果のあるポリエチレングリコール (PEG)⁶⁾ を 0.006 重量%入れたところ、図 3(b) に示すとおり、中心部まで均一に粒子形成させることができた。



図2 Cuめっきの結果

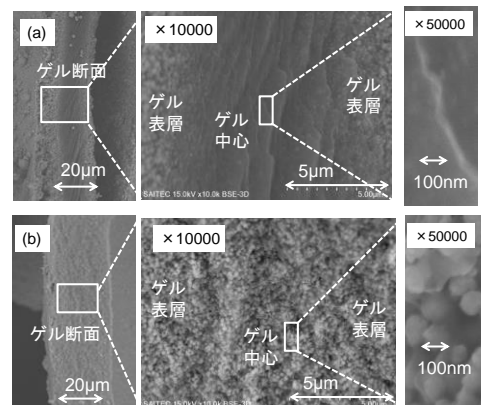


図3 Cu粒子析出済みゲル破断面のSEM画像

3.2 複合体の形成

トレカ・ミルドファイバー及びカーボンフェルトを分散させたナノセルロースゲルの外観を図4に示した。トレカ・ミルドファイバー(図4a)は均一に分散したが、カーボンフェルト(図4b)は凝集して沈降した。そこで、カーボンフェルトを5%次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬させ、表面を酸化処理した結果、ナノセルロースゲルに均一に分散した(図4(c))。XPSによりカーボンフェルトの表層状態を調べた結果、表面にNa,Cl,Oなどがみられ、これらが繊維の表面を親水化し、分散したと考えられた(図5)。

このナノセルロースゲルにCu粒子を析出させた複合体のSEM写真を図6に示した。導電カーボン繊維の表層にCuナノ粒子が析出していることが観察され、繊維の表層状態がCu析出に影響していることが示唆された。

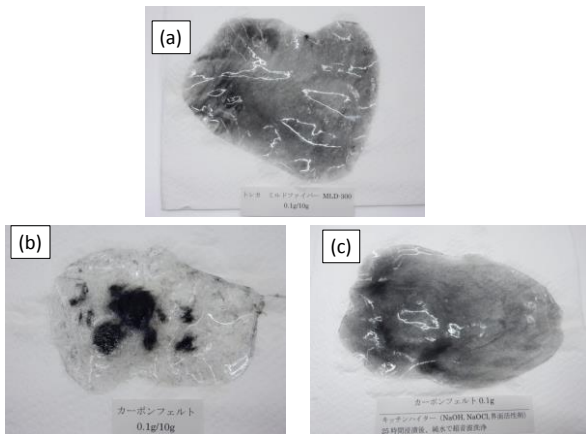


図4 導電カーボン繊維分散ゲル

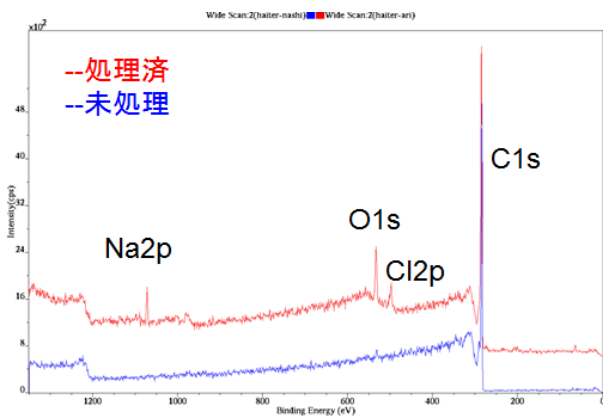


図5 カーボンフェルト表層のXPS

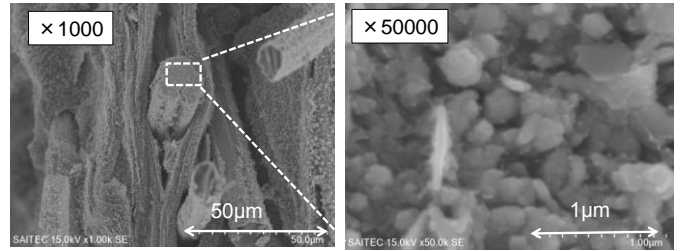


図6 導電カーボン繊維分散ゲル上のCu粒子

3.3 物性評価

電気抵抗率の測定結果を図7に示した。トレカ・ミルドファイバー300およびカーボンフェルトの両者とも添加量の増加に伴い電気抵抗率が低下した。トレカ・ミルドファイバー0.5gの電気抵抗率は $4.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、カーボンフェルト0.5gの電気抵抗率は $14.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、活性炭の電気抵抗率の $1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ と比較すると、約1/250の抵抗率となった。

比表面積測定の結果を図8に示した。Cu粒子を析出させたゲルを測定したところ、 $74 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ であり、活性炭の $400 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ と比較すると1/5の値であった。

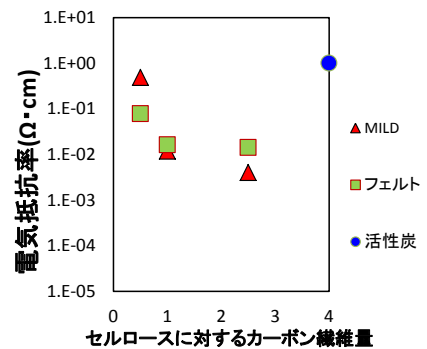


図7 電気抵抗率

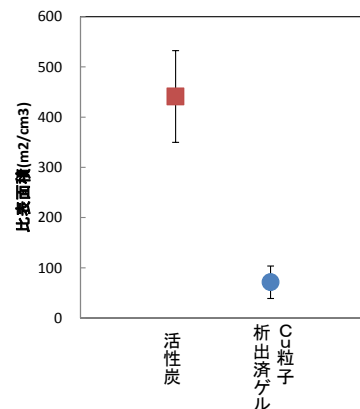


図8 比表面積

4 まとめ

ナノセルロースゲル中における Cu 粒子形成において、Cu めっき液へ PEG を添加することによりゲル中心部まで一様に Cu 粒子が析出した。

5%次亜塩素酸ナトリウムによる表面酸化処理によりカーボン繊維のナノセルロースゲルへの分散を可能にし、高導電性、大表面積を有するカーボン繊維-金属ナノ粒子複合体を作製した。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました空閑重則東京大学名誉教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日立化成テクニカルレポートN0.51,2008-7
- 2) 極少量の単層カーボンナノチューブを添加して作った導電性樹脂、産業技術総合研究所 2011年研究成果一覧
- 3) 空閑重則：無機ナノ粒子-セルロースゲル複合体 およびその製造法 特願 2007-179064
- 4) 日本カニゼン株式会社：<http://www.kanigen.co.jp/> (2011).
- 5) ISO 15901-1, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption -Part 1: Mercury porosimetry
- 6) QCM およびエリプソメトリーを用いた添加剤吸着状態の解析、三菱マテリアル株式会社、表面技術協会 第135回年次会 09D-10